

考古学と分析化学

京都大学化学研究所 重松恒信

考古学と分析化学の出合いは相当古くまで遡り、19世紀初頭までにKlaproth¹⁾がギリシャ、ローマの貨幣、古代金属器、ローマのガラスなどの化学組成について研究したのが、考古学試料の化学的研究と定量分析を行った開拓者的仕事であるという。しかし、このような仕事は分析化学の進歩とも密接な関係があり、試料の分析に大きい労力と長時間を要し、また微量成分に対し正しい結果の得難かった時代には、統計的な取扱いのできるような正しい多数の結果を得ることが困難であることにも関連して研究の数は余り多くなかった。今世紀に至って、特に1930年代からの微量分析の進歩と、機器分析の応用が拡がりだしてから、仕事が急激に増大している。

Caley の1966年度 Dekker 賞受賞講演²⁾によると、18世紀末からの考古学試料の化学分析についての仕事のうち、大部分は1955年以後に増えていて、分析に関するものでは全体の20%が、また放射性炭素-14などによる年代測定および古代試料の修復および保存に関する化学的研究を加えると30%が1955年以後10年間に現われているという。また全体の3分の2は1925年以後のもので、最近70年余りの増加の仕方が極めて大きいことが注目されている。

これと対比する意味で、化学分析の進歩の跡を、分析試料の量と被分析成分の量の2つの面を主にして考えると、大略図1のように示されよう。³⁾ 例えば化学分析をおこなうのに、1550年頃までには1Kgの試料を必要としたといわれるが、1750年頃には既に5gの試料で分析がなされ、1800年代後半になると0.1g単位の試料でも分析がおこなわれるようになっていく。現在⁴⁾試料の取扱いは比較的容易であり、場合によっては 10^{-6} gの試料のものも分析されることがある。この量に基づいた進歩は重量測定法の進歩によるものであるが、分析技術特に機器分析の進歩により、重量法では分析成分量は一般に試料量の0.1%であったが、微量成分の分析が極めて容易にな

1) M.H. Klaproth, Mem. Acad. Royale Sci., (Berlin), (1801),
E.R. Caley, J. Chem. Educ., 28, 64 (1951).

2) E.R. Caley, the Early History of Chemistry in the Service
of Archaeology, J. Chem. Educ., 44, 120 (1967).

3) 岩崎岩次, 微量分析概説 (分析化学会: 基礎分析化学 (1955) の中) より一部変更。

っていて、分析成分量は $10^{-9} g$ が対象とされる場合が多くなり、使用する試料量と関係はするが、ppmからppb成分の分析が要求されているのが現状である。

図1と考古学的試料の分析化学的研究報告数との間に関係が認められよう。

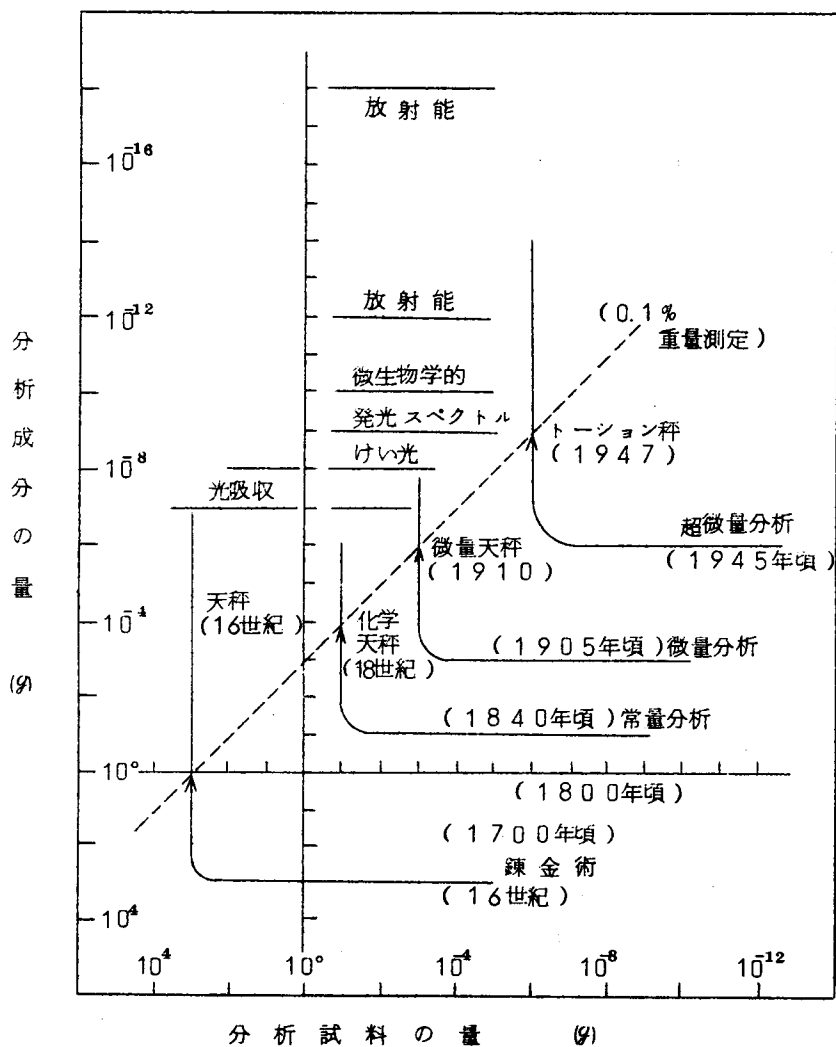


図1 化学分析の進歩の模様

考古学的試料の分析の際、分析者が直面する問題は種々の方面にわたっているが、Werner⁴⁾によると問題点として次のような事項が挙げられている。彼によると、分析の形式として、系統的分析：統計的に有意な程度の多数の試料群を分析して、その試料を作った原材料の産地、原材料の当時の運搬路、製造方法の変遷、あるいは資料の作られた時代の順序づけなどに役立つ分析結果を求める、および特殊分析：試料の出所、真偽の鑑定を含むその試料単独にもつ問題を解明する資料を求める、の2つがある。この後者の問題は、他との鑑別、所属するグループなどを決めるに役立たせる点、丁度裁判化学における分析と似た性格が考えられる。系統的分析を行なう興味の一つに、古代金属器の微量の不純物が鉱石の微量成分と相関性があり、適当な指示元素を得ると、鉱石の産地およびその移動の様子が明らかにできるということがある。また金属中の不純物によって、製造技術の進歩、従って時代の順序を明らかにできることもある。例えば、道野⁵⁾は中国古代の青銅器の系統的分析を行ない、青銅時代以前に銅時代の存在を主張し、また鉛量が鋳造の際の湯流れに関係するものとし、鉛含量の少ないもの程製造技術の進歩した製品であって、後の時代のものであると述べている。

次の問題点は、分析試料採取に大きい制限を受けることであって、例えば腐蝕その他による試料の不均一性、試料の損傷に対する制限などから、試料の平均組成を代表する試料の調製が一般に困難であることなどである。

なお、微量分析で常に問題である分析試料の調製、および分析操作における分析成分の汚染、損失がある。⁶⁾

さきに述べたように、考古学的試料の分析が増加してきたのは、微量分析法の普及してきた1925年以後と考えられるが、つぎに20世紀初頭の報告の数例を示して、現在のものとの比較に供しよう。

Fiske⁷⁾のメキシコ・ユカタンの古代銅器の分析結果を引用してみる。試料1~2gを硝酸に溶解して、100mlとし、その一部で湿式定性分析をおこない、一部で定量分析を行なっている。定量は⁸⁾電解重量法で銅、硫酸鉛として鉛を重量分析し、鉄は存在を認めながら可秤量存在しなかったとしている。他の成分は不溶性残渣についての反応性その他による定性結果から、次の分析結

4) A.E.A. Werner, Anal. Chem., 40, 28A (1968).

5) 道野, 文部省編, 日本諸学研究, 特輯第九篇, (1944), p. 16.

6) A. Mizuike, "Trace Analysis" ed. by G.H. Morrison, Interscience, (1965), p. 103.

7) A.H. Fiske, J. Am. Chem. Soc., 33, 1115 (1911).

8) Bisbee法 J. Am. Chem. Soc., 24, 530 (1904) に従って分析したとしている。

果を与えている。

試料	状態	Cu %	Fe	Ag	Au	Pb %	SiO ₂	O ₂ , CO ₂ などから%
ユカタン鈴	着色大	80.2	trace	trace	trace	—	trace	19.8
〃	〃 中	96.4	〃	—	〃	—	〃	3.6
〃	〃 無	99.7	〃	trace	〃	—	〃	0.3
メキシコ鈴	〃 中	76.7	〃	—	〃	19.3	〃	4.0
現在銅板		100.0	〃	—	—	—	—	—

銅合金については、0.1%以下のものはtraceとされている。

鉄については、工業分析法が比較的早くから確立されていたこともあり、同じ頃の英国でのローマ⁹⁾鑄鉄の分析結果につきのような例がある。分析値が1/1000パーセントまで示されているが、0.01%が分析下限と考えてよい。同時に鑄と炭骸の混合物についても分析している。

鉄試料組成： C 0.097, Mn 0.040, Si 0.046, S 0.025, P 0.044,

As 0.049, Cu 0.010, 灰骸 0.380%

鑄+灰骸組成： Fe₂O₃ 58.000, FeO 21.407, MnO 0.209, Al₂O₃ 1.240,

CaO 0.800, MgO 0.595, SiO₂ 7.450, SO₃ 0.170, S 0.264,

P₂O₅ 0.174, CuO trace, K₂O 0.077, Na₂O 0.199, As 0.038,

Cl 0.985, CO₂ 2.200, H₂O 6.180

10)
陶磁器については、アチカの赤陶、黒陶などギリシャ陶器の釉薬などの分析が挙げられよう。硫酸+フッ化水素酸で釉薬を分解、崩壊させて釉の分析をおこない、また全試料を処理して分析しているが、主としてマンガンと鉄を問題にしている、マンガンは過マンガン酸として比色（目視）、鉄は過マンガン酸滴定している。

古代陶器分析値

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	H ₂ O
ミケーネ	40.60	17.07	6.93	0.56	19.80	44.2	2.96	0.21	54.0	2.95
アチカ	56.10	17.25	8.95	...	55.2	5.00	3.26	2.35	...	2.20

以上の例は、大体今日の湿式分析法の完成した後のものではあるが、比較的大量の分析試料を用い、大きい労力を費やして得た結果と考えられる。

9) J.E. Stead, J. Iron Steel Inst., 85, 118 (1912).

10) W. Foster, J. Am. Chem. Soc., 32, 1259 (1910).

分析対象になる試料は多種、多様であるが、一般に試料採取に制限を受け、あるいは使用できる試料量が極めて微量であることが普通であって、古典的な重量、容量分析が適用できる程度に多量の分析試料が得られるのは例外的な場合と思われる。従って分析者の立場からは、比較的多量の試料が得られる場合でも可及的少量で分析の目的を達する努力が必要で、分析方法には高感度の機器分析を適用し、またその分析法に適した試料の調製法について十分な知識を要求されよう。分析法として理想的なのは、試料を傷つけることなく結果の得られるいわゆる非破壊分析法であるが、形状、大きさの様々である試料をそのまま取扱える分析法は、一般的には得られないと思われる。しかし特殊な試料については、また目的によっては可能である場合も少なくない¹¹⁾ 化学分析、特に機器分析の進歩によって、現在では分析試料は数mgで十分な場合が多く、その分析感度も大きく微量成分の分析に耐え、また分析精度も十分である。この様な目的に用いられる一般的な方法は、発光分光分析、原子吸光分析、X線けい光およびX線回折、放射化分析、マススペクトル分析などであろう。

放射化分析は、高感度 ($10^{-12}g$ 程度) で、また多数の元素に応用できること、および非破壊分析の行える可能性のあることなどから、微量成分の分析に広く利用され、考古学的試料の分析に適用した例も多い。¹²⁾ 例えば、試料の組成が、その製造技術と原料の産出地と関係するので、陶器の Na, Mn, Sc, La, Cr の比を中性子放射化- γ スペクトロメトリーで求め、これが産地と関係づけること、ギリシャの銀貨中の Au, Cu 量を放射化分析して、銀の産地との関係ばかりでなく、改鑄して質を下げていることがわかったこと、ローマ銅貨の中性子放射化分析による全体の分析値と X線けい光分析による表面の分析値との比較により銅貨表面に金が高濃度であることなどを挙げることができる。X線けい光分析で試料の表面の分析が行なわれる特長があるが、同様に荷電粒子放射化分析は表面の分析をおこなうもので、中性子放射化分析程一般的ではないが、特殊な成分の分析に応用されよう。

X線回折による分析は試料が微量でよく、また非破壊分析も可能であることが特長であり、表面にある化合物を知るのに偉力を発揮する。例えば、ガラスの乳濁剤の分析に応用して、エジプト、ローマ (〜4 C, A. D) のものは $Ca_2Sb_2O_7$ ついで 17 世紀頃までのものは SnO_2 、18 世紀以後のものは CaF_2 であることを示している。

エレクトロンマイクロプローブ分析も考古学的試料の分析に適し、部分的に組成の異なるものを区別でき、数ミクロンの粒子の弁別も可能である。

11) E. T. Hall, *Archaeometry* 3, 28 (196).

12) E. V. Sayer, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 13, 145 (1963).

利用される分析法について、個々の説明をすることは煩雑であり、また意味のないことと考えられるので、省略するが、一般的な微量分析を駆使して古代ガラスの分析を行った Caley¹³⁾ は、発光分光分析、炎光分析、比色分析を主にしていることを挙げておく。

微量分析を主として、現在の化学分析法の現状を示す一つの例として、月試料の分析が考えられよう。考古学的試料の分析例ではないが、統計的、系統的分析を目的とした場合の分析法選択の参考となると考えるので、次に月試料の分析に用いられた分析法と、そこで用いられた方法のうち、機器放射化分析とスパークソースマススペクトル分析の実例を挙げる。

アポロ 11 号の採取してきた月試料の微量成分（放射性核種の分析は除く）および主成分の化学組成についての報文に用いられた分析方法を見ると、それぞれの特長を利用して次のような方法が用いられている。¹⁴⁾ 現在利用される分析方法の状況を知る上に重要な参考になろう。

分析成分量は % から ppm にわたり、分析元素数も数種類から 50 元素まで場合によって異っている。利用頻度には差があるが、スパークソースマススペクトル分析、発光分光分析、原子吸光分析、けい光分析、X 線けい光分析、エレクトロンマイクロプローブ分析、質量分析による同位体希釈分析、放射化分析（機器中性子放射化分析、化学分離を含む熱中性子放射化分析、1.4 MeV 中性子放射化分析、光子放射化分析）などの機器分析が主となり、主成分の分析にはこれらの他、従来からの湿式法による重量分析、客量分析、比色分析による微量分析ないし常量分析法が採用されている。特に湿式法は試料 1 g を用い正確な結果を得ることに目標をおいていることに注意すべきである。

機器分析では分析試料は数 10 mg を用いたものが多く、精度は成分の種類、含量に関係すると同時に、採用した分析法にも関係するが、一般に少量成分（10.0 1 %）のものについては ±3 % 以下の精度が期待され、ppm 濃度の成分についても ±20 % 程度の精度が得られるようである。

放射化分析が現在、高感度の信頼のおける微量分析法の一つである。また高解能の Ge-Li 検出器の利用によって多数の元素を非破壊分析することを可能にしている。例えば火山岩中の 23 元素を非破壊的に中性子放射化分析した Gordon ¹⁵⁾ らの報告があるが、一般的には γ 線スペクトルの複雑さ、主成分その他のものからの大きい放射能などによって化学分離の要求されることが多い。

Morrison ¹⁶⁾ らが、化学的にグループ分けすることにより、岩石中の 45 元素を、高分解能の

13) E.R. Caley, Analysis of Ancient Glasses, 1796~1957, Corning Glass Center, (1964).

14) Science, vol. 167, No. 3918 (1970) 中の 22 報文を選んだ。

15) G.E. Gordon et al., Geochim. Cosmochim. acta, 32, 369 (1968).

16) G.H. Morrison et al., Anal Chem., 41, 1633 (1969).

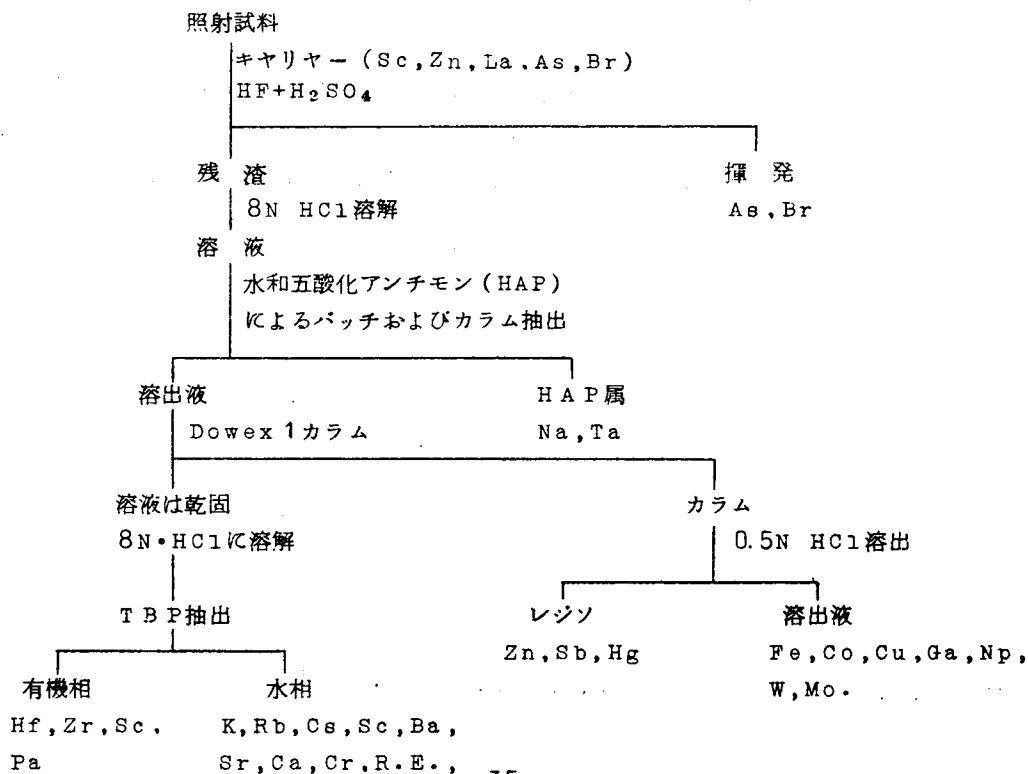
Ge-Li 検出量とコインシデンス-アンチコインシデンス測定系を組み合わせて測定、定量を行なっている、その分析系を参考に示しておく。この方法による結果を、種々の分析法、吸光光度法、

照射条件:	試料量	熱中性束	照射時間	定量成分
非破壊分析	100mg	$2 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	30 sec	Al
	500	2×10^{10}	30	Al, V
	100	2×10^{11}	30	Mg
	100	2×10^{12}	45	Zn, Na, Mn
	500	2×10^{12}	45	Ni, Na, K, Mn, Dy, Cl
化学分離法	1,000	7×10^{11}	8 hr	

*As, Br, Na, Ta, Ba, Fe, Co, Cu, Ga, U, W, Mo, Th, Zn, Sb, Hg, Zr, Hf, Ti, Sc, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, La, Ho, Tm, Yb, Lu, Cr.

ポーラログラフ法, 同位体希釈法, 原子吸光法, 蛍光法, けい光法, 分光分析などの結果とよく一致することを示している。

化学分離による分属



スパークソースマススペクトル分析が、微量分析法として、感度の高い優れた方法として無機分析に広く利用されている。一例を示すと、Morrisonら¹⁷⁾は、内部標準に ^{115}In を用いて、Li, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, R.E., Hf, W, Re, Os, Ir, Tl, Pb, Th, U の60元素を定量している。

この方法は0.1 ppm 以下の微量成分の定量には不適當であるが、多い方は主成分の定量にも利用できる。一般的に最も都合の良い分析成分の濃度範囲は1~1000 ppm の微量成分の分析とされている。スペクトル線の重なりによる相互妨害の問題があるが、例えば $^{18}\text{F}^{2+}$ $^{27}\text{Al}^{3+}$ による $^9\text{Be}^+$ 線、 $^{16}\text{O}_2^+$ 、 $^{64}\text{Zn}^{2+}$ 、 $^{64}\text{Ni}^{2+}$ による $^{32}\text{S}^+$ 線のように、同位体の多い元素では、分析線の選択、質量分析計の作動条件の選択などによって適当に解析できる。

以上微量分析を目的として、機器分析の一部について概観したが、機器分析の進歩は、より微量の成分を、より多数同時に精度よく分析することを可能にしている。他方分析の自動化と、非破壊分析の範囲を拡げて、迅速、正確に多数の試料を定量できるようになっているので、試料の種類と分析の目的に適した方法を選択、利用することにより、分析化学がさらに考古学の研究に役立つことができるのではなかろうか。

筆者は考古学的試料について分析を行った経験も知識も持たないものであり、分析化学の仕事に携わっているが、その広い領域の多くにわたって理解しているものでもない。只20年以上前に、京大石橋教授のもとで研究室員手分けをして、文学部考古学教室からの青銅試料を分析したことがある程度で、この様な標題の執筆に最も不適當なものと考えている。敢えて貴重な紙面を汚したことをお許し願いたい。

17) G.H. Morrison et al., *Anal. Chem.*, 41, 1842 (1969).